

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-86213
(P2000-86213A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

| (51) IntCl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------|------|----------------|-------------|
| C 0 1 B 21/072 | | C 0 1 B 21/072 | R 4 G 0 0 1 |
| C 0 4 B 35/626 | | C 0 4 B 35/58 | 1 0 4 S |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-261322

(22) 出願日 平成10年9月16日 (1998.9.16)

(71) 出願人 000222093

東洋アルミニウム株式会社
大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

(72) 発明者 頼 高潮

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内

(72) 発明者 永井 裕二

大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外10名)

Fターム (参考) 4G001 BA09 BA36 BB09 BB36 BC02
BC13

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウム系粉末

(57) 【要約】

【課題】 特に、充填性に優れた窒化アルミニウム系粉末を提供する。

【解決手段】 レーザー回折法による粒度頻度分布において2つのピークを有し、当該2つのピークに対応する粒径D1及びD2が $2 \leq D2/D1 \leq 20$ (但し、D1は小さい方の粒径を示す。) を満たすことを特徴とする窒化アルミニウム系粉末。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー回折法による粒度頻度分布において2つのピークを有し、当該2つのピークに対応する粒径 D_1 及び D_2 が $2 \leq D_2/D_1 \leq 20$ （但し、 D_1 は小さい方の粒径を示す。）を満たすことを特徴とする窒化アルミニウム系粉末。

【請求項2】 平均粒径が $1 \sim 150 \mu m$ である請求項1記載の窒化アルミニウム系粉末。

【請求項3】 窒化アルミニウム系粉末の粒子表面の一部又は全部が酸素とリン及び／又はケイ素を含む保護層で被覆されている請求項1又は2に記載の窒化アルミニウム系粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、窒化アルミニウム系粉末に関する。

【0002】

【従来の技術】 窒化アルミニウムは、その高い熱伝導性と高い電気絶縁性から、半導体の基板材料を中心に各種材料に幅広く使用されている。

【0003】 これらの材料は、工業的には、窒化アルミニウム粉末を焼結することにより製造される。この場合、窒化アルミニウム焼結体の特性は、原料となる窒化アルミニウム粉末の特性によって大きく左右される。特に、粉末の充填性は、最終製品の特性に大きな影響を及ぼす。窒化アルミニウム粉末から成形材料を製造する場合、粉末の充填性が高ければ緻密な成形材料を製造できるので、焼結体もそれだけ寸法精度等に優れたものを作製することが可能となる。

【0004】 しかしながら、従来の窒化アルミニウム粉末では、充填性がなお低いために、成形体密度を十分に高めることができない。このため、焼結時における収縮が大きくなり、それに伴ってソリ、クラック、変形等の欠陥が頻繁に発生しやすくなる。

【0005】 一方、窒化アルミニウム粉末は、高熱伝導性樹脂、エラストマー、粘性流体等の熱伝導性を高めるために、これら材料のフィラーとしても利用されている。ところが、従来の窒化アルミニウム粉末では、その充填性の低さから、フィラーとして高充填することが困難であり、その結果として所望の熱放散性能を得ることができない。

【0006】 さらに、従来の窒化アルミニウム粉末では、使用中に水分と反応して変質する結果、当初の充填性が経時的に低下しやすいという問題もある。加えて、水分との反応により、変色したり、あるいは窒化アルミニウムの分解に伴うアンモニアを発生し、最終製品である電子部品等の性能に悪影響を与える等の問題もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 このように、従来技術における窒化アルミニウム粉末では、特に充填性という

点において改善する余地がある。従って、本発明は、特に、充填性に優れた窒化アルミニウム系粉末を提供することを主な目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定の粒度分布を有する窒化アルミニウム系粉末が上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち、本発明は、レーザー回折法による粒度頻度分布において2つのピークを有し、当該2つのピークに対応する粒径 D_1 及び D_2 が $2 \leq D_2/D_1 \leq 20$ （但し、 D_1 は小さい方の粒径を示す。）を満たすことを特徴とする窒化アルミニウム系粉末に係るものである。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の窒化アルミニウム系粉末は、レーザー回折法による粒度頻度分布（以下「粒度分布」ともいう）において2つのピークを有し、当該2つのピークに対応する粒径 D_1 及び D_2 が $2 \leq D_2/D_1 \leq 20$ （但し、 D_1 は小さい方の粒径を示す。）より好ましくは $2 \leq D_2/D_1 \leq 15$ を満たす。

【0011】 本発明の窒化アルミニウム系粉末は、レーザー回折法による粒度頻度分布において2つのピークを有していれば良いが、3つ以上のピークを有する場合であっても、そのうちの任意の2つのピークが上記 D_2/D_1 値を満たしている限りは3つ以上のピークを有する粉末も本発明に包含される。

【0012】 上記 D_2/D_1 値に関し、 D_2/D_1 値が2未満である場合には、粒度分布が狭くなり、充填性、流動性（例えば、コンパウンドに配合したときの流動性）等に優れた粉末が得られにくくなる。また、 D_2/D_1 値が20を超える場合には、製造コスト、生産効率等の点で不利となることがある。

【0013】 本発明の窒化アルミニウム系粉末における平均粒径は、上記 D_2/D_1 値を満たす限り特に制限されず、最終製品の用途等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は $1 \sim 150 \mu m$ 程度、好ましくは $1 \sim 100 \mu m$ とすれば良い。

【0014】 本発明の窒化アルミニウム系粉末は、本発明の効果を妨げない範囲内で窒化アルミニウム以外の成分が含まれていても良い。例えば、後記に示す保護層の構成成分としてのケイ素、リン、酸素等が含まれる場合も本発明に包含される。

【0015】 本発明の窒化アルミニウム系粉末の製造方法は、上記 D_2/D_1 値を満たす限りはいずれの方法によって実施しても良い。例えば、窒化アルミニウム粉末原料の1種又は2種以上を混合する方法、上記 D_2/D_1 値を満たすように混合粉碎して粒度調整する方法等のいずれか又はこれらの方法を組み合わせても良い。

【0016】 具体的には、粒径の異なる2種の窒化アル

ミニウム粉末原料を公知の粉碎装置（ボールミル、振動ミル、アトライター等）に投入し、所望の粒度分布になるまで湿式又は乾式で混合粉碎することにより実施することもできる。この場合、粒径の異なる2種の窒化アルミニウム粉末原料の混合比率は、これらの粒径、用途等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は重量比で1：9～9：1程度、好ましくは1：3～3：1とすれば良い。湿式で混合粉碎する場合も、イソプロピルアルコール等の公知の有機溶媒を用いれば良い。

【0017】上記の窒化アルミニウム粉末原料としては、公知のもの又は市販品をそのまま使用できる。また、いずれの製法によって得られたものであっても良く、例えば直接窒化法、還元窒化法等の公知の窒化アルミニウム合成法により調製されたものも窒化アルミニウム粉末原料として使用できる。

【0018】また、本発明では、窒化アルミニウム系粉末の粒子表面の一部又は全部に酸素とリン及び／又はケイ素とを含む保護層が形成されていても良い。すなわち、リンと酸素とを含む保護層（P-O層）、ケイ素と酸素とを含む保護層（Si-O層）、リンとケイ素と酸素とを含む保護層（P-Si-O層）等の少なくとも1種が形成されていても良い。これらは、1層又は2層以上が積層されていても良い。

【0019】例えば、リンと酸素とを含む保護層（P-O層）は、リン酸根（ PO_4 ）の形態で存在する場合には、一般に粒子表面には耐水性のアルミニウムリン酸塩を形成し、これが耐水性（耐湿性）の向上に寄与する。また例えば、ケイ素と酸素とを含む保護層（Si-O層）は、酸素を媒介して粒子表面のAl-Oに結合して窒化アルミニウムと水との反応を防ぐことができる。

【0020】これらの保護層は、本発明の窒化アルミニウム系粉末の製造前及び／又は製造後に形成することができるが、特に製造後に保護膜を形成することが望ましい。保護層の形成は、公知の方法に従えば良く、例えば上記の窒化アルミニウム粉末原料をリン化合物及び／又はケイ素化合物を含む液体（又は溶液）に接触させることにより実施することができる。

【0021】具体的には、リン酸化合物（オルトリン酸、ポリリン酸、ピロリン酸等又はこれらの塩等）、ケイ素のアルコキシド（テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン等）を含む溶液中に窒化アルミニウム粉末原料を浸漬したり、あるいはこれらの溶液を窒化アルミニウム粉末原料に噴霧した後、必要に応じて脱溶媒、乾燥（約100～300℃程度）、熱処理（約300～1200℃程度）等を施すことにより保護層を形成することができる。この場合、上記溶液の濃度は、特に制限されないが、通常は5～300g／リットル程度とすれば良い。また、保護層の形成量は、所望の耐湿性を付与できる限りは特に制限されないが、通常は窒化アルミニウム100重量部に対して0.1～10重量部程度とすれ

ば良い。

【0022】本発明の窒化アルミニウム系粉末は、そのまま焼結用を使用できることはもとより、樹脂、ゴム、エラストマーその他の有機材料・無機材料（マトリックス材）への充填用（フィラー）としても有用である。有機材料としては、公知のものであれば特に制限されず、例えばフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリブタジエン、フラン樹脂、ウレタン樹脂、アルキルベンゼン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、飽和アルキド樹脂（グリプタル樹脂、不飽和アルコール変性フタル酸樹脂、イソフタル酸系樹脂、テレフタル酸系樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂）等に適用できる。無機材料としては、非酸化物系セラミックス、酸化物系セラミックス、セメント、ガラス、金属等に配合することができる。なお、充填用として用いる場合の添加量は、マトリックス材の種類、最終製品の用途等に応じて適宜設定すれば良い。

【0023】

【発明の効果】本発明の窒化アルミニウム系粉末によれば、特定の粒度分布からなる粒子により構成されているので、優れた充填性、流動性等を発揮することができる。そのため、例えば、焼結用として用いる場合には、優れた寸法精度を発揮できることから、精密な寸法制御が要求される半導体の基板材料等として特に有効である。また、例えば、充填用として用いる場合は、樹脂等のマトリックス材に対して高充填することが可能であり、窒化アルミニウムのもつ優れた熱伝導性等を有効に兼ね備えた複合材料を製造することができる。

【0024】また、保護層を形成した場合には、より優れた耐湿性を発揮することができる結果、長期にわたって優れた充填性、流動性、さらには熱伝導性、電気絶縁性等を維持し続けることが可能である。

【0025】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴をより具体的に説明する。なお、各物性は、それぞれ以下の方法により測定した。

【0026】（1）粒度分布

マイクロトラック粒度分布測定装置（「HRA9320-X100」日機装（株）製）により、水を分散媒として測定した。なお、本発明の粒度分布はすべて重量基準である。

【0027】（2）粘度

25℃における粘度をE型粘度計で測定した。

【0028】（3）密度

アルキメデス法により測定した。

【0029】（4）熱伝導率

レーザ・フラッシュ法（熱定数測定装置「LFTCM-FA8510B」理学電機社製）により測定した。

【0030】実施例1

平均粒径 $2\mu\text{m}$ の窒化アルミニウム粉末と平均粒径 $6\mu\text{m}$ の窒化アルミニウム粉末とを1:1(重量比)で混合し、振動ミルで30分間かけて粉碎することにより、2つのピークを有する粉末を得た。得られた粉末の粒度分*

* 布を図1に示す。また、得られた粉末の平均粒径と上記ピークにおける粒径D1及びD2の値を表1に示す。

【0031】

【表1】

表 1

| | 平均粒径 | D1 | D2 | D2/D1 | 成形体密度 | 収縮率 | 焼結体密度 |
|------|---------------|---------------|---------------|-------|------------------------|------|------------------------|
| | μm | μm | μm | | g/cm^3 | % | g/cm^3 |
| 実施例1 | 2.2 | 1.2 | 4.6 | 3.8 | 2.24 | 13.7 | 3.33 |
| 比較例1 | 2.1 | - | - | - | 1.91 | 16.9 | 3.32 |

【0032】次いで、上記粉末に焼結助剤として Y_2O_3 を5重量%添加し、この混合粉末に有機溶媒(イソプロピルアルコール)を混合粉末2:有機溶媒1(重量比)の割合で配合して12時間湿式混合した後、 70°C で4時間乾燥することにより混合粉末を得た。この混合粉末を用いて成形圧 98MPa にてCIP成形した後、得られた成形体($\phi 20\text{mm} \times 5\text{mm}$)を窒素雰囲気下 1850°C で3時間常圧焼結を行った。上記成形体の密度、収縮率及び焼結体の密度も併せて表1に示す。

【0033】比較例1

平均粒径 $6\mu\text{m}$ の窒化アルミニウム粉末を振動ミルで180分間かけて粉碎した。得られた粉末の粒度分布を図2に示す。また、表1には、得られた粉末の平均粒径を※

※示す。

【0034】次に、上記粉末を用いて、実施例1と同様にして焼結体を作製した。成形体密度、収縮率及び焼結体密度を表1に示す。

【0035】実施例2

(1) 平均粒径 $2\mu\text{m}$ の窒化アルミニウム粉末と平均粒径 $10\mu\text{m}$ の窒化アルミニウム粉末とを1:1(重量比)の割合で混合し、振動ミルで40分間粉碎し、2つのピークを有する粉末を得た。得られた粉末の粒度分布を図3に示す。また、表2には、得られた粉末の平均粒径と上記ピークにおける粒径D1及びD2の値を示す。

【0036】

【表2】

表 2

| | 平均粒径 | D1 | D2 | D2/D1 | 粘度 | 成形体密度 | 熱伝導率 |
|------|---------------|---------------|---------------|-------|-------|------------------------|----------------------|
| | μm | μm | μm | | poise | g/cm^3 | W/mK |
| 実施例2 | 3.6 | 1.1 | 6.0 | 5.5 | 52 | 2.12 | 2.64 |
| 実施例3 | 8.3 | 7.8 | 22 | 2.8 | 48 | 2.19 | 2.75 |
| 実施例4 | 70.9 | 20.2 | 176 | 8.7 | 43 | 2.25 | 2.88 |
| 比較例2 | 5.5 | - | - | - | 71 | 1.89 | 2.16 |

【0037】(2) 上記粉末60重量部にエポキシ樹脂(「エピコート(グレード:819)」油化シェルエポキシ社製、粘度4ポイズ(25°C))40重量部を混合して樹脂コンパウンドを作製した。この樹脂コンパウンドの粘度(25°C)をE型粘度計で測定した。その結果を表2に示す。

【0038】(3) 上記粉末80重量部にシリコーンゲル(「TSE3033(A)」東芝シリコーン社製)10重量部及びシリコーンゲル(「TSE3033

(B)」東芝シリコーン社製)10重量部を添加混合し、脱泡し、成形した後、 150°C で30分かけて硬化させ、ゴムコンパウンド成形体を得た。このゴムコンパウンド成形体の密度及び熱伝導率を表2に示す。

【0039】なお、上記粉末を配合しない以外は上記と同様にして作製したゴムコンパウンド成形体の密度及び熱伝導率はそれぞれ $0.96\text{g}/\text{cm}^3$ 及び $0.16\text{W}/\text{mK}$ であった。

【0040】実施例3

(1) 平均粒径 $10\mu\text{m}$ の窒化アルミニウム粉末と平均

粒径 $25\mu\text{m}$ の窒化アルミニウム粉末とを1:1(重量比)で混合し、振動ミルで30分間かけて粉碎し、2つのピークを有する粉末を得た。得られた粉末の粒度分布を図4に示す。また、表2には、得られた粉末の平均粒径と上記ピークにおける粒径D1及びD2の値を示す。

【0041】(2) 上記粉末を用いて、実施例2と同様にして樹脂コンパウンドを作製した。この樹脂コンパウンドの粘度(25°C)をE型粘度計で測定した。その結果を表2に示す。

【0042】(3) 上記粉末を用いて、実施例2と同様にしてゴムコンパウンド成形体を作製した。得られた成形体の密度及び熱伝導率を表2に示す。

【0043】実施例4

(1) 平均粒径 $25\mu\text{m}$ の窒化アルミニウム粉末と平均粒径 $250\mu\text{m}$ の窒化アルミニウム粉末とを1:1(重量比)で混合し、ユニバーサルミルで粉碎し、2つのピークを有する粉末を得た。得られた粉末の粒度分布を図5に示す。また、表2には、得られた粉末の平均粒径と上記ピークにおける粒径D1及びD2の値を示す。

【0044】(2) 上記粉末を用いて、実施例2と同様にして樹脂コンパウンドを作製した。この樹脂コンパウンドの粘度(25℃)をE型粘度計で測定した。その結果を表2に示す。

【0045】(3) 上記粉末を用いて、実施例2と同様にしてゴムコンパウンド成形体を作製した。得られた成形体の密度及び熱伝導率を表2に示す。

【0046】比較例2

(1) 平均粒径6 μ mの窒化アルミニウム粉末を振動ミルで30分間かけて粉砕した。得られた粉末の粒度分布を図6に示す。また、表2には、得られた粉末の平均粒径を示す。

【0047】(2) 上記粉末を用いて、実施例2と同様にして樹脂コンパウンドを作製した。この樹脂コンパウンドの粘度(25℃)をE型粘度計で測定した。その結果を表2に示す。

【0048】(3) 上記粉末を用いて、実施例2と同様にしてゴムコンパウンド成形体を作製した。得られた成形体の密度及び熱伝導率を表2に示す。

【0049】実施例5～7

*20 【表3】

表 3

| | リン酸配合量 | TEOS配合量 | 耐湿性テスト後の重量増加 |
|------|--------|---------|--------------|
| | g | g | % |
| 実施例5 | 0.6 | — | 0.02 |
| 実施例6 | — | 2.0 | 0.04 |
| 実施例7 | 0.4 | 1.5 | 0.01 |
| 参考例 | — | — | 7.50 |

【0052】以上の結果より、本発明の窒化アルミニウム系粉末は、優れた充填性・流動性を発揮することがわかる。また、粉末の粒子表面に保護層を形成した場合には、より優れた耐湿性を発揮できることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた窒化アルミニウム系粉末の粒度分布を示す図である。

【図2】比較例1で得られた窒化アルミニウム系粉末の粒度分布を示す図である。

※

* 容量250mlの容器にイソプロピルアルコール30g及び実施例2で作製した窒化アルミニウム粉末50gを加え、さらに表3に示す量のテトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (TEOS)及び/又はオルトリン酸(H_3PO_4)をそれぞれ配合した。上記容器を70℃のオイルバスで1時間回転させた。また、テトラエトキシシランを添加した実施例6及び7においては、さらに純水5gを添加して30分間混合した。次いで、脱溶媒後の粉末を110℃で2時間乾燥させた後、さらに600℃で2時間熱処理を行った。

【0050】得られた各粉末について耐湿性テストを行った。このテスト方法は、各粉末を温度60℃・湿度95%RHに保った恒温恒湿器に24時間保持した後、110℃で2時間乾燥し、乾燥後の粉末重量を測定し、耐湿性テスト前の粉末重量との比較によりその重量増加を求めた。その結果を表3に示す。なお、実施例2で作製された窒化アルミニウム系粉末について同様の耐湿性テストを行った結果も表3に参考例として示す。

【0051】

【表3】

※ 【図3】実施例2で得られた窒化アルミニウム系粉末の粒度分布を示す図である。

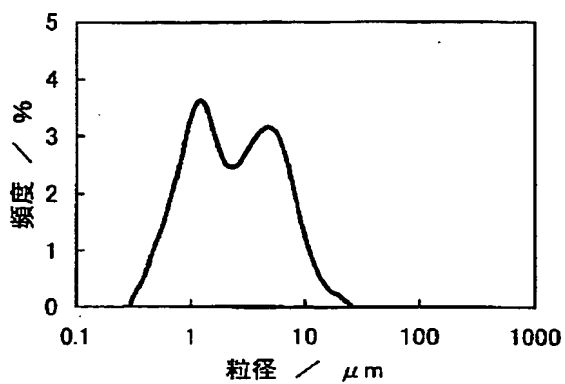
【図4】実施例3で得られた窒化アルミニウム系粉末の粒度分布を示す図である。

【図5】実施例4で得られた窒化アルミニウム系粉末の粒度分布を示す図である。

【図6】比較例2で得られた窒化アルミニウム系粉末の粒度分布を示す図である。

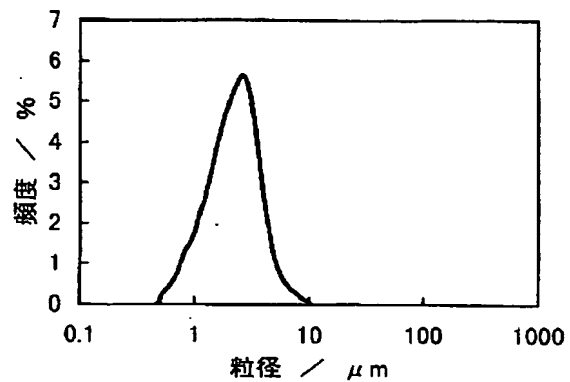
【図1】

第1図



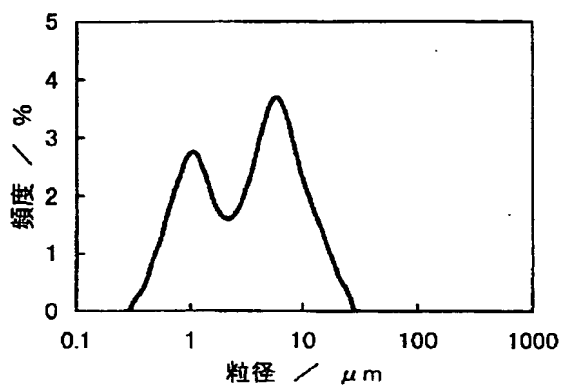
【図2】

第2図



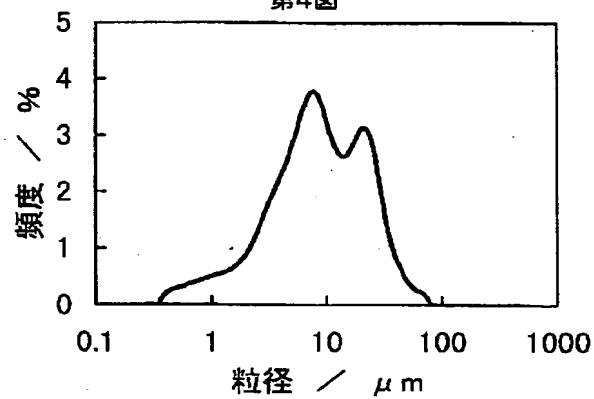
【図3】

第3図



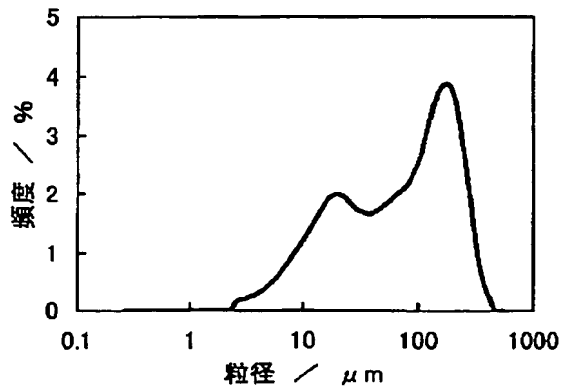
【図4】

第4図



【図5】

第5図



【図6】

第6図

